

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.05.009

表面活性剂对微米银粉的粒径与形貌的影响研究

李向果^{1,2*}, 姚国佳³, 马勇¹, 马振兴¹

(1. 河南质量工程职业学院 食品与化工系, 河南 平顶山 467000; 2. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541001; 3. 河南牧业经济学院, 河南 郑州 450046)

摘要:以硝酸银为银源, 抗坏血酸为还原剂, 采用超声辅助液相还原法制备微米级银粉颗粒, 研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和阿拉伯树胶(AG)复合表面活性剂的质量配比和添加量对银粉特性的影响。利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、激光粒度仪以及振实密度计对银粉的形貌、物相、粒度和振实密度进行了测试。结果表明, PVP与AG的复合物对改善银粉的分散性和形貌效果显著, 通过调节两者的质量配比和用量, 可实现对银粉形貌、粒度和振实密度的调控; 当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$, 添加量为8%(硝酸银的质量)时, 在超声辅助下, 可制备出分散性优异、结晶性良好、形貌均匀、振实密度为 4.21 g/cm^3 、平均粒径在 $1.23 \mu\text{m}$ 的球形银粉, 可满足实际应用要求。

关键词: 银粉; 阿拉伯树胶; 聚乙烯吡咯烷酮; 平均粒径; 形貌; 振实密度

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

Effect of Surfactant on Particle Size and Morphology of Micron Silver Powder

LI Xiangguo^{1,2*}, YAO Guojia³, MA Yong¹, MA Zhenxing¹

(1. Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467000, China; 2. Guangxi Normal University, Guilin 541001, China; 3. Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Using silver nitrate as silver source and ascorbic acid as reducing agent, micron-sized silver powder particles were prepared by ultrasonic assisted liquid phase reduction method, and the effects of the mass ratio and addition amount of polyvinylpyrrolidone (PVP) and arabic gum (AG) on the properties of silver powder were mainly studied. The morphology, phase, particle size and vibrating density of silver powders were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction, laser particle size meter and vibrating density meter to test. The results show that the compound of PVP and AG has a significant effect on improving the dispersion and morphology of silver powder. The morphology, particle size and solid density of silver powder can be adjusted by changing the mass ratio and dosage of PVP and AG. When $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$, the mass of silver nitrate is 8%, the spherical silver powder with excellent dispersion, good crystallization, uniform morphology, solid density of 4.21 g/cm^3 and average particle size of $1.23 \mu\text{m}$ can be prepared under the assistance of ultrasonic, which can meet the requirements of practical application.

Keywords: silver powder; arabic gum; polyvinylpyrrolidone; average particle size; morphology; vibration density

收稿日期: 2021-08-03

修回日期: 2021-09-08

作者简介: 李向果(1976—), 女, 硕士, 讲师, email: li20217605@163.com

基金项目: 河南省科技技术厅(9412018J1068)

金属银粉具有优异的导电、导热及化学稳定性,可广泛应用于电子、抑菌、电气和荧光检测等领域^[1-3]。液相化学还原法具有工艺设备简单,可控性强,产率高等优势,在工业化生产中得到了广泛的应用^[4-6]。目前,银粉制备中存在的主要问题包括颗粒团聚、粒径分布大以及形貌不规则等,大大降低了银粉的使用性能^[7]。现阶段,解决超细粉体分散性的方法主要有两种:一是利用超声振荡,通过超声空化作用解决粉体颗粒之间的团聚^[8];二是通过向体系中添加表面活性剂,利用表面活性剂的静电排斥或空间位阻效应实现对粉体形貌、粒径以及分散性的调控和改善^[9-11]。迄今为止,对于银粉的制备,研究较多的表面活性剂主要有聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone,简称PVP)^[11,12]、阿拉伯树胶(acacia gum,简称AG)^[13-15]、CTAB^[16]和明胶^[17]等。尽管在改善粉体形貌和解决团聚问题方面已取得了阶段性的进展,但还存在着表面活性剂用量大,粒径不均匀以及振实密度偏低等问题,限制了银粉的实际应用。

本研究以抗坏血酸为还原剂,采用液相化学还原法还原硝酸银,通过超声辅助机械搅拌的方式,制备微米级银粉颗粒,研究了单一表面活性剂及PVP与AG复合表面活性剂的质量配比和用量对银粉形貌、平均粒径、分散性以及振实密度的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

硝酸银(AgNO_3)(天津市科密欧化学试剂有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)(上海展云化工有限公司),阿拉伯树胶(天津市致远化学试剂有限公司),抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)(石药集团),以上均为分析纯;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)(深圳市王牌化工有限公司,工业级);去离子水(H_2O)为实验室自制。

扫描电子显微镜(SEM,SU8020型),日立公司,X射线衍射仪(XRD,型号X'Pert PRO MRD),荷兰帕纳科公司,激光粒度仪(型号winner 2000B),济南微纳,振实密度计(型号HY-100A),洛泰精密仪器(东莞)有限公司,超声波清洗器(型号KQ2200E),聚仪惠,电动搅拌器(JJ-1A),常州天瑞,台式离心机(TD4M),欧莱博,电热鼓风干燥箱(202-00B型),燕光仪器。

1.2 实验过程

称取20 g AgNO_3 溶于400 mL去离子水中,制备

浓度为50 g/L的氧化液;称取16 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 溶于400 mL去离子水中,配制40 g/L的还原液,而后将一定质量的表面活性剂置于还原液中,搅拌片刻,待表面活性剂全部溶解后,将氧化液快速倒入还原液中,倾倒速度为50 mL/s,持续搅拌反应20 min,搅拌速度为600 r/min,同时开启超声装置(超声功率100 W,频率40 kHz),待反应结束后,将制备的银粉依次用去离子水和无水乙醇洗涤3次,离心、分离、干燥,烘干条件为:80 °C,12 h。

1.3 样品表征

采用日立公司SU8020型扫描电子显微镜对银粉的形貌、分散情况进行了表征;采用荷兰帕纳科公司X'Pert PRO MRD型X射线衍射仪对样品的物相进行了分析,以确定银粉的晶体结构,工作参数为:Cu $K\alpha=1.5418 \text{ \AA}$,扫描电压40 kV,电流为40 mA,粉末扫描速度为10 °/min,扫描范围为10°~80°;采用winner 2000B型激光粒度仪对样品粒度进行了测试;采用HY-100A型振实密度计对样品的振实密度进行了测试,测试标准参照《GB/T5162—2006金属粉末振实密度的测定》,称取烘干后的银粉10 g,用钥匙将烘干后的银粉装入量筒中,设定振动次数为3000次,待振动完毕后通过公式(1)计算样品的振实密度。

$$\rho_t = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式中: m 为银粉质量,g; V 为粉末振实后的体积, cm^3 ; ρ_t 为振实密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 PVP和AG单独使用时制备银粉

本实验在硝酸银浓度为50 g/L,抗坏血酸浓度为40 g/L,表面活性剂添加量为6%(硝酸银的质量),采用超声辅助机械搅拌方式制备银粉,在相同实验条件下,研究添加表面活性剂PVP和AG对合成产物的形貌和分散性的影响。图1为所得产物的SEM照片,由图1(a)可见,在未添加表面活性剂时,所得产物的形貌为不规则片状结构,杂乱、无序地堆叠在一起;添加PVP后,银粉形貌由不规则的片状结构转变为球形颗粒,但是分散性较差(见图1(b));添加AG后,所得产物球形度较高,分散性有所改善,但粒径分布较宽(见图1(c))。

分析认为,体系中未加入表面活性剂时,形成的

银晶核“暴露”于溶液中,被还原出来的银原子倾向于在晶面能较高的位置进行生长,因此形成为不规则的片状结构,这也与文献报道的结果相类似^[13];添加PVP后,虽然产物的形貌转变为规则的球形颗粒,但有研究表明,当 $m(\text{PVP})/m(\text{AgNO}_3) < 1$ 时,难以制备分散性好的银粉,这是因为表面活性剂用量较小,不足以完全包覆于银粉颗粒表面,难以起到良

好的分散效果^[18];而在少量AG存在下,一方面有利于产物形成球形颗粒,另一方面,由于AG的空间位阻作用更大,产物的分散性有一定改善,但粒径分布较宽,推测这可能是由于阿拉伯树胶用量较低、包覆不均匀引起的。可见,使用单一表面活性剂PVP或AG,在少量添加情况下,都难以获得球形度高、分散性好、粒径均匀的银粉。

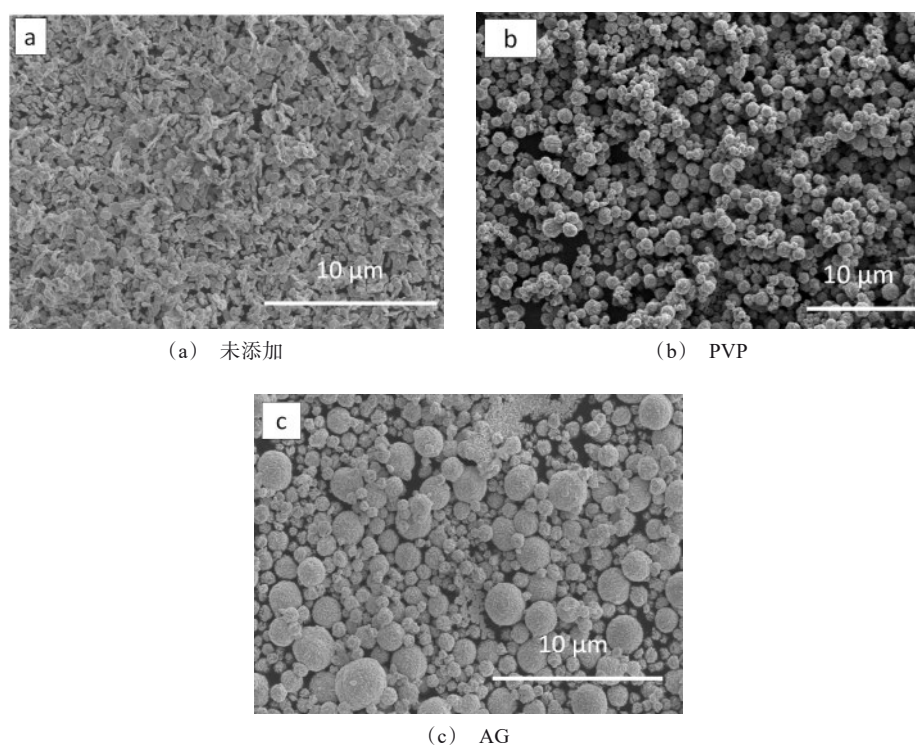


图1 添加不同表面活性剂制备银粉的形貌

Fig.1 Morphology of silver powder prepared with different surfactants

2.2 PVP与AG复合表面活性剂制备银粉

本实验选用PVP与AG的复合物作为表面活性剂,其用量为6%(硝酸银的质量),研究PVP与AG质量配比($m(\text{PVP})/m(\text{AG})$)分别为1、2、4和6时对银粉的影响,所得产物SEM照片如图2所示。由图可知,当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=1$ 时,银粉形貌为类球形,粒径分布较宽(见图2(a)和图2(e));当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$ 时,所得产物球形度高,分散性好(见图2(b)),粒径分布窄,大多在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ (见图2(f)); $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=4$ 时,产物的粒径出现了减小的趋势,粒径分布变宽(见图2(c)和图2(g)); $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=6$ 时,银粉的粒径进一步减小,并且分散性变差(见图2(d)和图2(h))。

这是由于AG和PVP均为非离子型表面活性剂,其分子结构分别如图3(a)和3(b)所示。其中,PVP为线性结构,分子中具有极性基团和聚乙烯骨架,PVP中的C-N和C=O配体对银离子SP轨道的贡献大于-OH,因此, $\text{Ag}^+\text{-PVP}$ 配合物与 $\text{Ag}^+\text{-H}_2\text{O}$ 中的银离子更易从氧化剂中获得电子,对银离子的形核具有促进作用^[12];而AG的分子量比PVP大,具有网状结构,空间位阻作用更强,有研究表明,与PVP相比,AG对银离子的吸附作用更强,表面活性剂可通过吸附银离子的方式减少溶液中银离子的过饱和度,减缓成核速率^[13]。本实验中,当两者复配时,其作用方式(图3(c))可能为:体系中银晶核形成后,AG优先吸附于银晶核表面,但由于AG为网状结

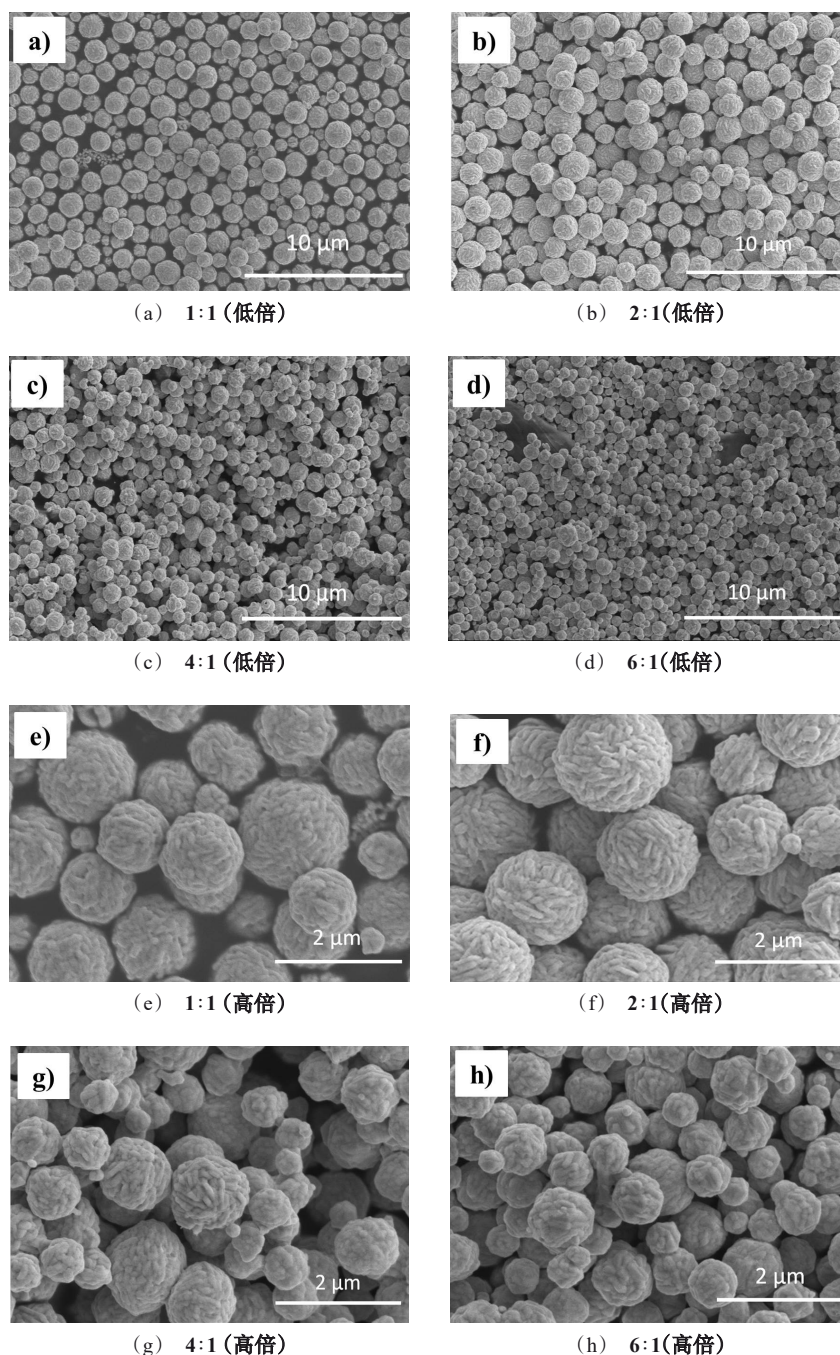


图2 PVP与AG不同质量配比下制备产物形貌照片

Fig.2 Morphology images of the product prepared under different mass ratio of PVP and AG

构,不利于在银晶核表面的紧密排布,而PVP为线性结构,易于嵌入其孔隙结构中,形成紧密的胶束结构,当两种表面活性剂的分子链互相协同和互补时,表面张力将进一步降低,胶束也更容易形成;此外,PVP和AG的长链结构占有一定的空间位阻效应,亲水官能团伸向溶液,在水中延伸,阻止颗粒团聚,

可见,PVP和AG两者的复配,对银粉提供了双重保护,起到了协同作用。

体系中,当PVP与AG按照一定比例复配时,可有效平衡银离子的形核和生长速率,当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$ 时,在PVP与AG的协同作用下,形成了粒径均匀、球形度好、表面光滑的银粉;随着PVP用量

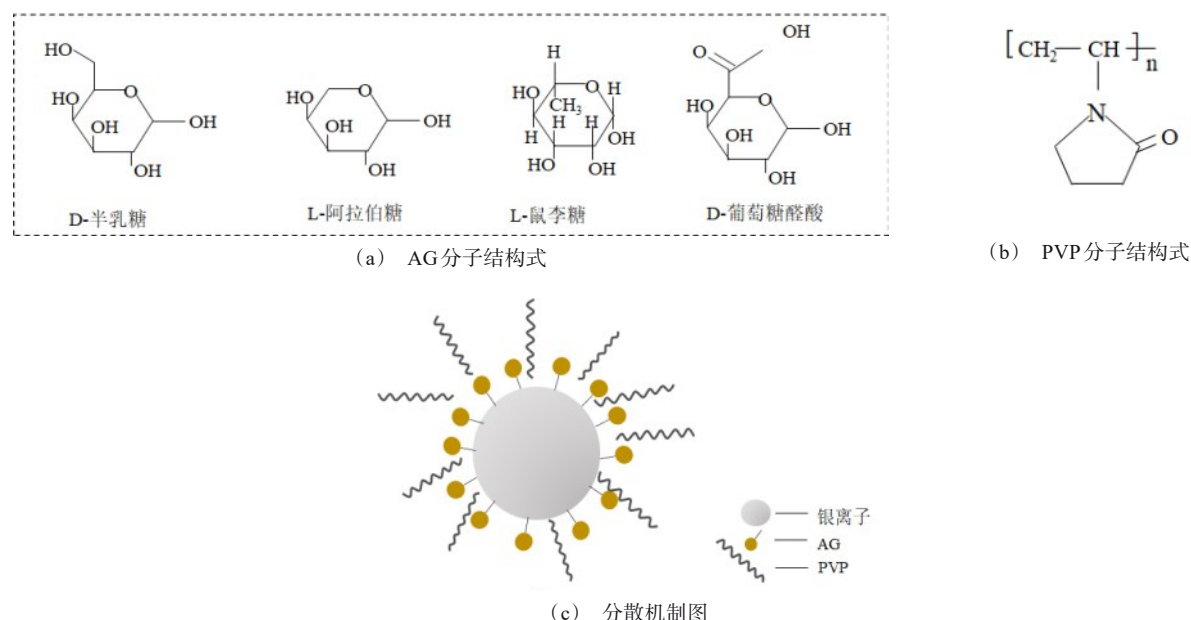


图3 表面活性剂结构示意图及分散机制图

Fig.3 Schematic diagram of surfactant structure and dispersion mechanism

增多,当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG}) > 2$ 时, PVP 占据主导地位,在体系中有利于加速形成更多的晶核,由于在成核中消耗较多的银原子,那么使得用于晶核生长的银原子较少,因此出现了粒径减少的现象;另外,AG 含量的降低,导致了体系中空间位阻作用降低,银颗粒间的分散性变差。可见,复合表面活性剂能够发挥各自的长处,产生协同作用,有效调控银粉的形核和生长过程。综上,当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG}) = 2$ 时,所得产物的形貌和分散性较为理想。

2.3 表面活性剂用量对银粉的影响

2.3.1 SEM和粒度分析

由上述实验分析,得出 $m(\text{PVP})/m(\text{AG}) = 2$ 是一个较佳的配比,因此,本实验固定 $m(\text{PVP})/m(\text{AG}) = 2$ 不变,在其他实验条件均相同下,探讨了表面活性剂的用量(分别为硝酸银质量的2%、4%、6%、8%和11%)对合成产物的影响。图4为在不同添加量下制备银粉的SEM图片,由图可知,当添加量为2%,银粉团聚严重(图4(a)),添加量为4%,产物仍有轻微团聚现象(图4(b));添加量至6%,产物的分散性有了明显的改善(图4(c));增大添加量至8%,产物具有良好分散性,并且形貌均匀,球形度好,表面光滑(图4(d));继续增大添加量至11%时,粉体的粒径变小(图4(e))。从平均粒径变化曲线(图4(f))

可以看出,当表面活性剂添加量为2%时,产物的平均粒径为 $2.78 \mu\text{m}$;添加量为6%时,平均粒径在 $1.26 \mu\text{m}$;增大至8%时,产物的平均粒径为 $1.23 \mu\text{m}$;进一步增大至11%,产物的粒径减小至 $1.19 \mu\text{m}$ 。可见,提高表面活性剂添加量,产物的平均粒径呈逐渐减小的趋势,当添加量在2%~6%时,平均粒径降低显著,而后降低趋势有所减缓。

分析认为,当添加量在2%~4%时,体系中表面活性剂的浓度较低,不利于银粉颗粒包裹完全,难以起到良好的分散效果;增大至6%~8%时,表面活性剂足够在银粉表面包裹完全,并且在二者的协同作用下,对形貌产生了积极的效果;继续增大用量至11%,银粉的粒径反而粒减小,这可能是因为:一方面,加入过多的表面活性剂,溶液黏度增大,流动性变差,降低了银粒子的扩散速率;另一方面,大量的表面活性剂吸附于银粉粒子的表面,减缓了银粉的生长速率,导致粒度减小^[19]。

综上,通过调控表面活性剂的用量,可对银粉的粒径和分散性进行调控。

2.3.2 振实密度分析

对不同表面活性剂添加量下制备银粉的振实密度进行了测试,数据见图5。可以看出,当表面活性剂添加量为8%时,银粉的振实密度最高,可达4.21

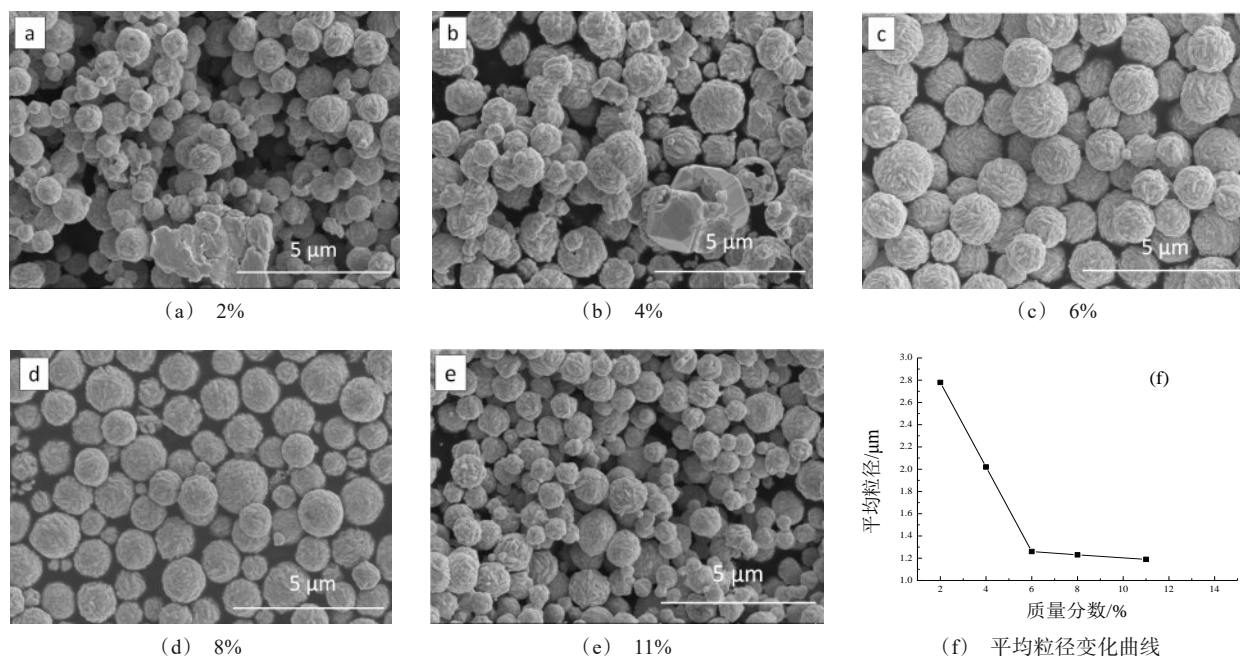


图 4 不同表面活性剂添加量下的制备产物的 SEM 照片及其粒径变化曲线

Fig.4 SEM images and particle size curves of the products prepared with different amounts of surfactants

g/cm^3 , 而继续提高表面活性剂的用量, 反而引起了产物振实密度的降低, 综上, 表面活性剂的最佳用量为 8%。

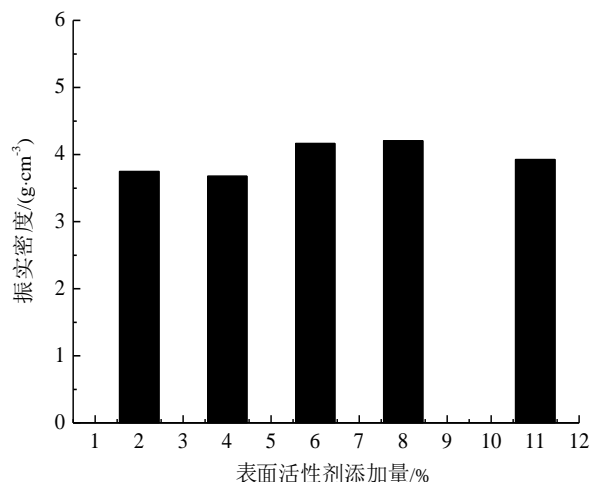


图 5 不同表面活性剂添加量下合成产物的振实密度

Fig.5 Solid density of the product synthesized with different amount of surfactant

2.4 XRD 分析

图 6 是当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$, 添加量为 8% 下制备的银粉颗粒的 XRD 图谱。

由图可以看出, 所得产物的特征峰分别对应于

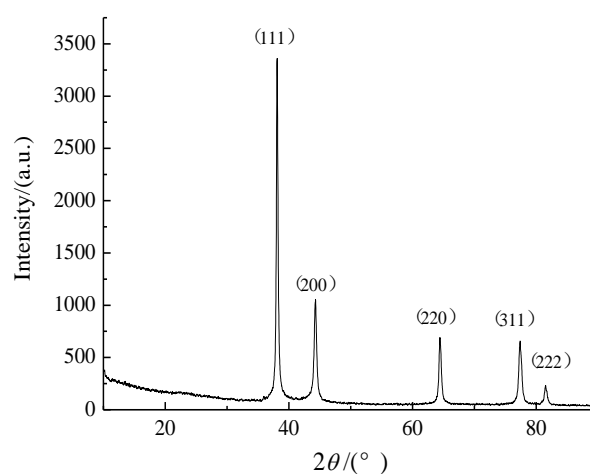


图 6 最佳工艺条件下银粉的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of silver powder under the best process conditions

JCPDS#04-0783 标准卡片银的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 并且衍射峰型尖锐, 无其他杂峰, 说明制备的银粉纯度高、结晶性优异。

3 结论

(1) 相比于单一的表面活性剂, PVP 与 AG 的复合表面活性剂表现出特有的优势, 两者间可产生协同作用, 有效调控银离子的形核和生长速率, 通过调

节PVP与AG的质量配比,可实现对银粉的颗粒大小、粒径分布和分散性的调控,其中,当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$ 时,有利于形成粒径均匀、球形度好、表面光滑的银粉。

(2)表面活性剂的添加量对银粉的分散性、粒径尺寸以及振实密度都有着重要的影响。当 $m(\text{PVP})/m(\text{AG})=2$,添加量为8%(硝酸银的质量)时,在超声辅助作用下,可制备出球形度好,粒径分布窄,结晶性优异的银粉,平均粒径在 $1.23\ \mu\text{m}$ 、振实密度可达 $4.21\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。

参考文献:

- [1] 廖云红. 银微纳米材料的可控制备与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学物理学院, 2020.
- [2] Bozetine I, Boukennous Y, Trari M, et al. Synthesis and characterization of orthophosphate silver powders[J]. Energy Procedia, 2013, 36: 115-1167.
- [3] Leng Z Y, Wu D R, Yang Q K, et al. Facile and one-step liquid phase synthesis of uniform silver nanoparticles reduction by ethylene glycol[J]. Optik, 2018, 154: 33-40.
- [4] Ahn J G, Kim D J, Lee J R, et al. Synthesis of mono-dispersed fine spherical silver powders by chemical reduction method[J]. Materials Science Forum, 2007, 539: 2782-2786.
- [5] 郭学益, 邓多, 李宇, 等. 液相还原法制备微米级球形银粉及其分散机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2484-2491.
- [6] 廖云红, 张迎九, 陈晓刚, 等. 超细银粉的液相还原法制备及放大实验研究[J]. 化学工程, 2020, 48(11): 23-27+41.
- [7] 黎应芬, 童子文, 陈雷, 等. 电极银浆用微纳米银粉的制备与性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(4): 275-282.
- [8] 陈俊龙, 李志航, 梁宏富, 等. 银纳米结构可控合成与应用研究进展[J]. 东莞理工学院学报, 2020, 27(5): 70-77+83.
- [9] 李巧云, 肖林久, 李文泽, 等. 表面活性剂结构对纳米 CeO_2 在水中的分散性影响[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 189-193.
- [10] 孟哈琪, 李艇, 陈昆昆, 等. 添加剂对金属银粉形貌和粒径的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(7): 2007-2011.
- [11] 郑伟, 董宁利, 王丹. 单分散微米级球形银粉的性能分析[J]. 宁夏工程技术, 2021, 20(1): 45-48.
- [12] Wang H S, Qiao X L, Chen J G, et al. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94: 449-453.
- [13] Li Y F, Gan W P, Zhou J, et al. Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles in arabic gum aqueous solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015(25): 2081-2086.
- [14] 田庆华, 李宇, 邓多, 等. 阿拉伯树胶作分散剂制备超细球形银粉[J]. 稀有金属, 2015, 39(9): 818-825.
- [15] 赖耀斌, 陈冬英, 杨新华, 等. 以阿拉伯树胶为分散剂制备高分散球形超细银粉[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(11): 1117-1121.
- [16] 李代颖, 张圣欢, 朱文晰. 超细银粉的液相化学法可控制备及反应机理[J]. 船电技术, 2020, 40(2): 48-52.
- [17] 刘迪, 李秋影, 车延超, 等. 具有高振实密度的单分散和亚微米级球形银粉的合成[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(5): 83-89.
- [18] 甘卫平, 林涛, 刘晓刚, 等. 二元分散体系制备高分散性微细银粉[J]. 兵器材料科学与工程, 2014, 37(2): 50-54.
- [19] 苏绍晶. 化学还原法制备电子浆料用银粉工艺及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学材料科学与工程学院, 2018.